

# 野菜類の脂質成分に関する研究 (第7報)

—キュウリの脂質について—

北 村 光 雄

## はじめに

キュウリの一般成分はタンパク質0.7%、脂質0.1%、糖質1.4%、繊維0.4%、灰分0.7%である。タンパク質の大半は非タンパク態で、アデニン、トリゴネリン、アルギニンなどを含んでいる。糖質はグルコース、フラクトースが多い。特殊成分として、キュウリのかおりは精油<sup>1)</sup> (1 mg%) 中に含まれる2, 6-ノナジエノール, 2, 6-ノナジエナール, 2-ヘキサエナールなどである。また苦味成分は配糖体ククルピタチンで、アグルコンはトリテルペンといわれている。酵素はアスコルビン酸オキシダーゼが有名である。キュウリ種子油の性状については油化学便覧に記載されている。

著者は先に、タマネギ、タケノコ、ダイコンなどの脂質成分について報告<sup>2)</sup>したが、つづいてキュウリの脂質について多少の知見を得たので、ここに報告する。

## 実験方法

### 1. 脂質の抽出

キュウリは茨城県産新香(品種)をあらく切り、ミキサーに入れて2倍量のアセトンを加え、ミキシングして脂質を溶出した。破砕物はブフネルロートを用いて吸引濾過し、アセトン溶液と残渣とに分けた。残渣はさらにアセトンを加えてミキシングして脂質を溶出すること3回行なった。アセトン溶液は合せて減圧濃縮し、濃縮物にエーテルを加えて脂質を転溶させ、水洗、脱水してからエーテルを留去して脂質を得た。

また種子は乳鉢で砕き、共栓三角フラスコに入れ、エーテルを加えて冷浸出した。2日後濾過し、残渣に新しいエーテルを加えて浸出すること3回行なった。エーテル溶液は合せて水洗、脱水したのち、エーテルを留去して脂質を得た。

### 2. 脂肪酸のガスクロマトグラフィー (GLC)

装置として柳本ガスクロマトグラフGC 220型を使用した。検出器は熱伝導度型、キャリアガスにはヘリウムを用いた。カラムは15% diethylene glycol succinate polyester/celite 545, 3mm×2mを使用した。温度は200°C, セル電流150mA, キャリアガスの流量 40 ml/min である。

試料の調製はキュウリ脂質に約10%の内部標準物質(ミリスチン酸)を加え、常法によりケン化したのち、不ケン化物を除き、脂肪酸をとり、ついで3%塩化水素を含むメタノールによりメチル化して、水洗、脱水、濃縮したのち、これをガスクロマトグラフにかけた。得られたクロマトグラムの面積をはかり、内部標準定量法<sup>3)</sup>に従い、脂肪酸組成を算出した。

### 3. カロチノイドの定量

脂質をエーテルに溶解し、アルコール性の水酸化ナトリウム溶液を加えて振とうし、24時間放置して冷ケン化する。ケン化したのち、水を加えて不ケン化物と石ケン分とに分離する。不ケン化物を水洗、脱水したのち、エーテルを留去する。この不ケン化物を少量の石油エーテルに溶解し、アルミナを吸着剤とした吸着管に流し込み、0.4%アセトンを含んだ石油エーテルで展開する。 $\alpha$ -カロチンは最下部に吸着し流出してくる。さらに $\beta$ -カロチンが溶出してくる。10~40%アセトンを含む石油エーテルを流すとキサントフィルが順次溶出されてくる。それぞれの溶液を減圧のもとに窒素ガスを通じながら溶媒を留去する。 $\alpha$ -カロチンの残留物には一定量のn-ヘキサンを加えて溶解し、分光光度計にて $445m\mu$ の吸光度を測定する。 $\beta$ -カロチン残留物には一定量のアセトン-ヘキサン(1:9)を加えて $436m\mu$ 、総キサントフィルには一定量の石油エーテルを加えて $445m\mu$ の吸光度を測定する。含有量の計算はカロチノイドの定量法<sup>3)</sup>に従った。

### 4. クロロフィルの定量<sup>3)</sup>

脂質の一定量を取り、エーテルに溶解し、メスフラスコに移して定容とする。このエーテル溶液を分光光度計にて、 $660m\mu$ と $642.5m\mu$ の波長の吸光度を測定する。測定した吸光度の値をつぎの Camar & Zscheille の式にあてはめてクロロフィルの量を算出した。

$$\text{総クロロフィル mg/l} = 7.12E_{660} + 16.8E_{642.5}$$

### 5. その他の分析法

カラムクロマトグラフィー (CMC) および薄層クロマトグラフィー (TLC) は前報<sup>3)</sup>に準じ、脂質の性状測定は油化学便覧<sup>4)</sup>の方法に、リン脂質の定量は Parker ら<sup>5)</sup>の方法に、糖の定量は Roe<sup>6)</sup>の方法によった。

## 実験結果と考察

### 1. 脂質の含量

キュウリより抽出した油分は黒緑色の半固体で、種子からの抽出物は淡黄褐色の液状である。これらの抽出物の収量は表1のとおりである。

表1 脂質の収量

	材 料	脂 質	収 量
キュウリ	5 kg	9.15 g	0.18%
種 子	12 g	3.77 g	31.4%

### 2. 脂質の性状

常法により脂質の性状を測定した結果は表2のとおりである。キュウリの酸価は試料が黒緑色のため測定できなかった。キュウリ脂質は不ケン化物が多く、黄赤色半固体であった。

表 2 脂質の性状

	キュウリ	種子
酸 価	—	0.69
ケ ン 化 価	163.9	190.8
ヨ ウ 素 価	114.6	128.5
不ケン化物(%)	33.2	4.7

### 3. TLC による分析

脂質中に含まれるおおよその成分を知るために TLC を行なった。まずキュウリ脂質が黒緑色を呈することから、クロロフィルおよびカロチノイドの TLC を行なった結果は図1のようである。スポ

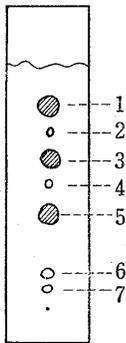


図 1 クロロフィルおよびカロチノイドのクロマトグラム  
展開溶媒：トルオール/n-プロピルアルコール/エーテル (92:6.5:1)

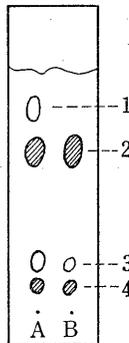


図 2 脂質のクロマトグラム  
展開溶媒：n-ヘキサン/エーテル/氷酢 (70:30:1)  
発色：50%硫酸  
A：キュウリ脂質  
B：種子油

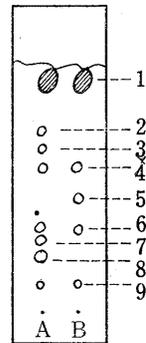


図 3 脂質のクロマトグラム  
展開溶媒：クロロホルム/メタノール/水 (65:25:4)  
発色：50%硫酸  
A：キュウリ脂質  
B：種子油

ットの Rf およびその色彩から、スポット1はカロチン、スポット3, 5はクロロフィル a, bを推定した。図2はキュウリ脂質および種子油のクロマトグラムであるが、スポット1は炭化水素、2はグリセライド、3は脂質の分解物、4はステリンと考えられる。図3は脂質中の複合脂質を検出するクロマトグラムである。これは硫酸を噴霧したのち加熱し、炭化によって検出されたスポットであるが、リン脂質の検出にはモリブデンブルー試薬、アミノリン脂質にはニンヒドリン試薬、レミチンにはドラージェンドルフ試薬などで、これらの試薬で陽性のスポットはなかった。したがって複合脂質は含まないか、または非常に少ないものと考えられる。

### 4. クロロフィルおよびカロチノイドの定量

脂質の TLC で、キュウリの脂質中にクロロフィルおよびカロチンなどを検出したので、この脂質中の含有量について測定した結果は表3のとおりである。

表 3 キュウリ脂質の色素含量

色 素	含 量 (mg%)
総クロロフィル	1540
$\beta$ -カロチン	1.32
キサントフィル	3.69

### 5. 糖およびリンの定量

TLC ではほとんど複合脂質をみいだされなかったが、キュウリ脂質の糖およびリンの定量の結果は表4のとおりである。リンの含量からリン脂質の量を概算すると2.1%である。

表 4 糖およびリンの含量

	含 量 (%)
糖 (グルコースとして)	1.52
リ ン	0.85

### 6. 脂肪酸の定量

GLC 分析によって脂肪酸組成を求めた結果は表5のとおりである。種子油にはミリストレイン酸、リノレン酸を含まず、リノール酸を主体とするグリセライドであるが、キュウリ脂質はリノレン酸約

表 5 脂肪酸組成 (%)

脂 肪 酸	キュウリ脂質	種 子 油
ラウリン酸	0.4	+
ミリスチン酸	—	—
ミリストレイン酸	0.3	—
パルミチン酸	23.2	13.8
ステアリン酸	2.7	7.5
オレイン酸	0.3	12.1
リノール酸	23.0	66.6
リノレン酸	50.1	—

半量を含むグリセライドである。これらのガスクロマトグラムは図4、図5のとおりである。

### 7. 不ケン化物の検索

#### (1) キュウリ脂質の不ケン化物

この不ケン化物の薄層クロマトグラムは図6に示すとおりで、4種類以上の成分を含む。この不ケン化物をそれぞれの成分に単離するため、ケイ酸カラムクロマトグラフィーを行なった。その最初の溶出区分を再カラムクロマトグラフィーを行ない、n-ヘキサンでTLCを行なうと図7のようになり、この区分は炭化水素およびカロチンの酸化物よりなるようである。ケン酸カラムクロマトグラフィーの3、4区分より、アセトン、メタノールから再三再結し、mp. 165°Cの針状結晶を得た。この結晶のアセチル化物はmp. 180°Cで、Liebermann-Burchard 反応を示し、エルゴステリンに似てい

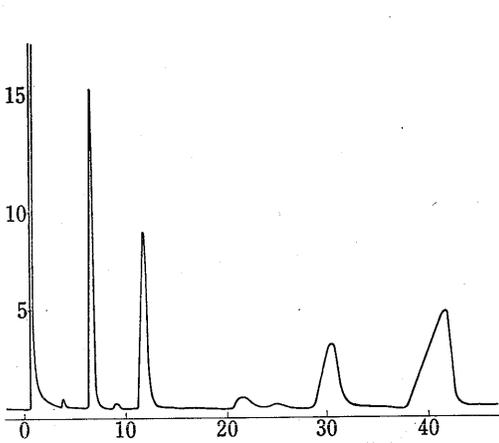


図4 キュウリ脂質脂肪酸メチルのガスクロマトグラム

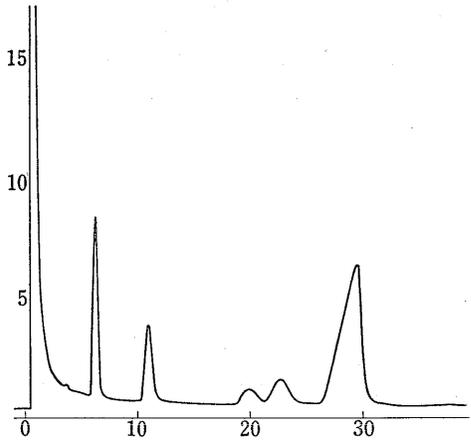


図5 種子油脂肪酸メチルのガスクロマトグラム

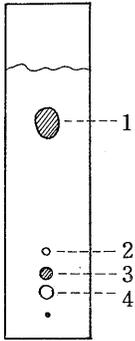


図6 不ケン化物のクロマトグラム  
展開溶媒: n-ヘキサン/エーテル/氷酢 (70:30:1)  
発色: 50%硫酸

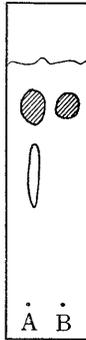


図7 (1)区分の薄層クロマトグラム  
展開溶媒: n-ヘキサン  
発色: 50%硫酸  
A: 試料 B: ヌジオール

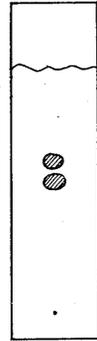


図9 7区分のクロマトグラム  
展開溶媒: クロロホルム/メタノール/水 (65:25:4)  
発色: 50%硫酸

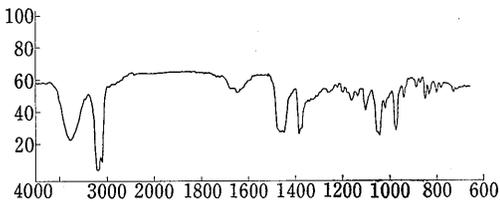


図8 融点165°C結晶の赤外線吸収スペクトル

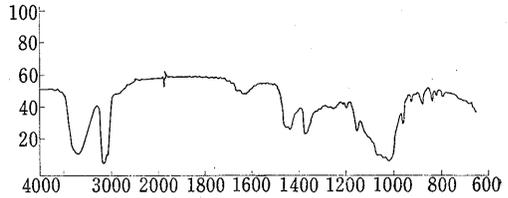


図10 融点280°C結晶の赤外線吸収スペクトル

るが、271, 282, 293 $\mu$  の紫外部に吸収がなく、共役二重結合をもったステリンではない。赤外線吸収スペクトルは図8のとおりである。ケイ酸カラムクロマトグラフィーの5, 6区分はカロチン、キサントフィルなどの分解物と考えられる。7, 8区分よりステロイド反応を有する白色板状のmp. 250~260°Cの結晶を得た。この結晶のTCLは図9のように2つのスポットを与えるので、薄層上で製造的に2つの成分の単離を行なった。上のスポットの結晶はベンゼン・メタノール混液より再三再結

晶を行ない、光沢のある六角板状で、mp. 280°Cの結晶を得た。そのアセチル化物は mp. 168°Cで赤外線吸収スペクトルは図10のとおりである。また図9の下スポットはアセトン・メタノール混液より再結し、mp. 185°Cの顆粒状結晶を得た。そのアセチル化物は mp. 80°Cである。この結晶の赤外線吸収スペクトルは図11のとおりである。

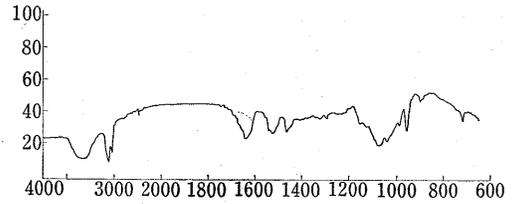


図11 融点185°C結晶の赤外線吸収スペクトル

## (2) 種子油の不ケン化物

この不ケン化物をキュウリの場合と同様ケイ酸カラムクロマトグラフィーを行ない、4区分に分けた。2番目の溶出区分から mp. 147~150°Cの結晶を得た。ステリン反応は陽性である。試料微量のためこれ以上精査できなかった。また4番目の溶出区分より mp. 275~280°Cの光沢ある結晶を得た。この結晶はステリン反応陽性で、赤外線吸収スペクトルはキュウリ不ケン化物のmp. 280°Cの結晶と全く一致し、同一物質であることを確かめた。

## 要 約

- (1) キュウリおよびキュウリ種子より、アセトンおよびエーテルを用いて脂質を抽出した。収量はそれぞれ0.18%、31.4%であった。
- (2) 脂質の性状、クロロフィル、カロチノイド、糖、リンなどの定量を行なった。
- (3) 脂肪酸組成をガスクロマトグラフによって分析した結果は約50%のリノレン酸、約23%のパルミチン酸およびリノール酸からなっている。種子油の脂肪酸組成とおもむきを異にしている。
- (4) 不ケン化物中には炭化水素、カロチノイド、ステリン、トリテルペンと考えられる物質が含まれる。

## 参 考 文 献

- 1) Foress et al; Food Res., 27 (1962).
- 2) 北村光雄; 本誌 8~14集 (1964~1970).
- 3) 小原・鈴木・岩尾; 食品分析ハンドブック, 建帛社 (1969).
- 4) 日本油化学会編; 油化学便覧, 丸善 (1958).
- 5) F. Parker et al; J. Lipid Res., 6, 455 (1965).
- 6) Joseph H Roe; J. Biol. chem., 212, 335 (1955).